

PCT

世界知的所有権機関

国際事務局



## 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 C08J 5/04, B29C 67/14 // H05K 1/03, C08L 81:02	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/22941  (43) 国際公開日 1994年10月13日(13.10.94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00511 (22) 国際出願日 1994年3月29日(29. 03. 94)  (30) 優先権データ 特願平5/73778 1993年3月31日(31. 03. 93) JP 特願平5/73779 1993年3月31日(31. 03. 93) JP  (71) 出願人(米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.)(JP/JP) 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人(米国についてのみ) 宮治新一郎(MIYAJI, Shinichiro)(JP/JP) 〒528 滋賀県甲賀郡水口町八田483番地 Shiga, (JP) 喜田健次(KI DA, Kenji)(JP/JP) 〒520 滋賀県大津市園山2丁目13番1号 Shiga, (JP) 上田智昭(UEDA, Toshiaki)(JP/JP) 〒520 滋賀県大津市朝日が丘1丁目24番20号 Shiga, (JP)  (81) 指定国 US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  添付公開書類 国際調査報告書		
(54) Title : RESIN-IMPREGNATED FIBER SHEET  (54) 発明の名称 樹脂含浸繊維シート (57) Abstract  A fiber sheet impregnated with a resin composition mainly comprising poly-p-phenylene sulfide and having the degree of orientation of 0.3 to 0.9. The sheet is markedly improved in thermal resistance, thermal dimensional stability, dielectric characteristics and mechanical properties when folded, thus being suited for use as insulation base material for circuit boards and multilayer interconnection boards wherein higher-density and thinner circuits are necessitated.		

(57) 要約

繊維シート（Ａ）にポリ－ｐ－フェニレンスルフィドを主成分とする樹脂組成物（Ｂ）が含浸されてなるシートにおいて、該樹脂組成物（Ｂ）の配向度を０．３～０．９とすることにより、耐熱性、熱寸法安定性、誘電特性、折り曲げ時の機械特性を大幅に向上させることが可能となり、回路の高密度化、薄肉化が要求される回路基板や多層配線基板の絶縁基材として好適に使用できる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM アルメニア	CZ チェッコ共和国	KP 朝鮮民主主義人民共和国	NZ ニュー・ジーランド
AT オーストリア	DE ドイツ	KR 大韓民国	PL ポーランド
AU オーストラリア	DK デンマーク	KZ カザフスタン	PT ポルトガル
BB バルバドス	EE エストニア	LI リヒテンシュタイン	RO ルーマニア
BE ベルギー	ES スペイン	LK スリランカ	RU ロシア連邦
BF ブルキナ・ファソ	FI フィンランド	LT リトアニア	SD スーダン
BG ブルガリア	FR フランス	LU ルクセンブルグ	SE スウェーデン
BJ ベナン	GA ガボン	LV ラトヴィア	SI スロヴェニア共和国
BR ブラジル	GB イギリス	MC モナコ	SK スロヴァキア共和国
BY ベラルーシ	GE グルジア	MD モルドバ	SN セネガル
CA カナダ	GN ギニア	MG マダガスカル	TD チャード
CF 中央アフリカ共和国	GR ギリシャ	ML マリ	TG トーゴ
CG コンゴ	HU ハンガリー	MN モンゴル	TJ タジキスタン
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	TT トリニダード・トバゴ
CI コート・ジボアール	IT イタリア	MW マラウイ	UA ウクライナ
CM カメルーン	JP 日本	NE ニジェール	US 米国
CN 中国	KE ケニア	NL オランダ	UZ ウズベキスタン共和国
CS チェッコスロヴァキア	KG キルギスタン	NO ノルウェー	VN ヴィエトナム

-1-

## 明 細 書

### 樹脂含浸繊維シート

#### 技術分野

本発明は、ポリ－p－フェニレンスルフィド樹脂を繊維シートに含浸せしめた樹脂含浸繊維シートに関する。  
5 更に詳しくは、耐熱性、熱寸法安定性、高周波特性、機械特性等に優れ、特に薄肉型の回路基板に適した樹脂含浸繊維シートに関する。

#### 背景技術

10 電気、電子部品分野において、機器の小型化、高機能化の観点から、耐熱性、熱寸法安定性、機械特性、低吸湿性、難燃性、高周波特性などの諸特性が高次元でバランスした回路基板の要求が増加している。さらに信号の高速処理化、薄肉化などまで望まれてきている。従って  
15 回路基板に用いられる絶縁基材も上記の要求を満足させる必要がある。

従来、この分野の絶縁基材として、ガラスクロスにエポキシ樹脂を含浸した基材（以下、エポキシ樹脂含浸基材と略称することがある。）、ポリイミドフィルム、弗素系フィルムなどが一般に知られている。しかしながら、  
20 エポキシ樹脂含浸基材は低吸湿性、高周波特性に劣り、薄肉化が難しい。またポリイミドフィルムは耐熱性に富むが、吸湿しやすく、高周波特性が劣る。また、弗素系フィルムは接着性に乏しく、スルーホール加工時に導電ペーストやメッキが乗り難いなどの問題点を有してい  
25

-2-

た。

更に、ポリ-p-フェニレンスルフィド（以下PPSと略称することがある。）の未延伸シート（以下PPSシートと略称することがある。）が特開昭56-344  
5 26号公報で、また二軸配向フィルム（以下PPSフィルムと略称することがある。）を回路基板の絶縁材に用いることが特開昭55-36945号公報で、それぞれ開示されており最近特に注目を浴びている。

しかしながら、PPSシート単体は、熱寸法安定性、  
10 低吸湿性、難燃性、高周波特性などの諸特性は満足しているが、二軸配向フィルムに比べると耐熱温度が低く

（ガラス転移点を越えると熱変形し易い。）、加熱工程が増加する程結晶化が進み脆くなる。プリント基板として用いる場合は、結晶サイズ等をコントロールして、耐  
15 熱性と脆さをある程度満足させているが、急激に熱が加わると熱変形し易いと言う問題点を有していた。

またPPSフィルム単体は、熱収縮による寸法変化を起こすため、例えば回路基板の製造工程で熱が加わると回路のズレが生じ易い。また積層回路基板のスルーホール  
20 ル加工時に裂け易いなどの問題点を有しており、高精度の熱寸法安定性を要求される分野では適用範囲が限定されていた。

一方、PPSフィルムを用いた積層体としては、以下のようなものが知られている。すなわち、

25 （1）芳香族ポリアミドの繊維シートと接着剤を介し

-3-

て積層したものが特開昭60-63158号で開示されている。

(2) 300℃の温度で不融で、かつ150℃の温度下での熱膨張係数が $50 \times 10^{-6} 1/^\circ\text{C}$ 以下の繊維シートとの積層体が特開平1-95585号公報で開示されている。

(3) ガラス繊維シートで補強したPPS成型シートが特公昭60-50146号公報、特開昭57-96024号公報等で、さらに該シートをプリント配線基板に用いることが特公昭60-52943号公報、特開昭59-3991号公報、特開昭58-80890号公報等で知られている。

(4) ガラス繊維シートにPPSシートを熱融着した積層体および該積層体をベースにした回路基板が特開平4-224941号公報で開示されている。

(5) ガラス繊維シートに、PPSシートおよびPPSフィルムをこの順序で熱融着した積層体および該積層体をベースにした回路基板が特開平4-232739号公報で提案されている。

しかし、前記の積層体やガラス繊維シートもそれぞれ下記の問題点を有していた。

(1) 項の積層体は接着剤を介して積層しており、接着剤の耐熱性が該基材に悪影響を与え（つまり接着剤の耐熱性が基材全体として耐熱性を支配する）、PPSの優れた特性を活かしきれない。更に繊維シートに樹脂が

-4-

含浸されていないのでスルーホール加工時に導電ペーストが染み込んでしまったり、金属メッキが施せない（繊維のバリが発生しメッキが乗りにくい）など問題点を有していた。

5       （２）項の積層体は、ＰＰＳフィルムと繊維シートを熱融着によって積層したものであり、耐熱性には優れるものの、接着力が乏しく曲げ等の応力が加わった時にフィルム層と繊維シート層が剥がれやすい。また（１）項の積層体と同じ原因でスルーホールの加工性に欠ける。

10       （３）項のガラス繊維にＰＰＳ樹脂を含浸させたシートは折曲げや打ち抜き等の応力が加わるとクラックが発生しやすく、回路基板の加工性に問題があり、特に薄肉型を要求される分野には用途が制限されていた。

15       （４）項の積層体も（３）項のシートと同様に機械特性に問題があった。またガラス繊維に対するＰＰＳ樹脂の含浸率が低いため、スルーホールの加工性に問題があった。

20       （５）項の積層体もガラス繊維に対するＰＰＳ樹脂の含浸率が低く、スルーホールの加工性に問題があった。またＰＰＳシート層とＰＰＳフィルム層との接着強度が強固でないため、例えば打ち抜き加工のように強い衝撃力が加わると剥がれてしまう場合があり使用範囲が限定されていた。

#### 発明の開示

25       本発明は、かかる従来技術の欠点を解消し、耐熱性、

- 5 -

熱寸法安定性、低吸湿性、難燃性、高周波特性等の諸特性を高次元でバランスさせ、機械特性、スルーホール加工性等の回路基板の加工性に優れた、特に薄肉化回路基板に適した絶縁基材を提供することを目的とする。

5     すなわち、本発明は、繊維シート（A）にポリ－p－フェニレンスルフィドを主成分とする樹脂組成物（B）が含浸されてなるシートにおいて、該樹脂組成物（B）の配向度が0.3～0.9であることを特徴とする樹脂含浸繊維シートに関するものである。

10    本発明の樹脂含浸繊維シートは、上記の構成としたことにより、耐熱性、熱寸法安定性、誘電特性等の諸特性を保持し、かつ回路基板の絶縁基材とし要求される折曲げ時の機械特性を大幅に向上させ得るという効果を有する。

15                   発明を実施するための最良の形態

本発明における繊維シート（A）とは、繊維の集合体によって構成された薄葉体であって、クロス、布、フェルト、不織布、紙などの総称で厚さ10～700 $\mu$ m

（特に好ましくは10～500 $\mu$ m）のものが好ましく、

20    例えばガラス繊維シート、液晶繊維シート、炭素繊維シート、フッ素繊維シート、アラミド繊維シートなどを用いることができる。該繊維シートは、易接着、着色などの加工及び2種以上の素材を混合したり積層してあってもよく、繊維シートを目付け（K） $\text{g}/\text{m}^2$ と厚さ（L）  
25     $\mu$ mの比（K/L）が0.3～1.2の範囲が寸法安定

-6-

性の異方向性を良くする上で好ましい。繊維シートの中でもガラス繊維シートが電気特性、熱寸法安定性の点で好ましく、特にガラス繊維のクロスが耐熱性、寸法安定性及び加工性の点で好ましく、中でも該クロスの縦糸と  
5 横糸の平均密度の比（縦糸平均密度／横糸平均密度、以下密度比と略称する）が0.7～1.4の範囲が熱寸法安定性の点で好ましい。

上記繊維シートは、400℃の温度まで融点を有しないものが好ましく、この繊維シートとは、400℃の温  
10 度に対して不融である繊維シートを言う。ここで不融とは400℃の温度にさらされたときに、溶融したり、軟化したりしない状態を言う。本発明に用いる繊維シートが上記の特性を有しないと、本発明の回路基板が300℃付近の温度までさらされたときの熱寸法安定性が不足  
15 する。

本発明において、ポリ-p-フェニレンスルフィド（以下PPSと略称することがある。）とは、繰り返し  
単位の80モル％以上（好ましくは90モル％以上）が  
構成式  $\text{—}(\text{—}\langle\bigcirc\rangle\text{—S})\text{—}$  で示される構成単位からなる重  
20 合体をいう。かかる成分が80モル％未満ではポリマの結晶性、熱転移温度等が低くPPSを主成分とする樹脂組成物の特長である耐熱性、寸法安定性、機械特性等を損なう。

上記PPSにおいて、繰り返し単位の20モル％未満、  
25 好ましくは10モル％未満であれば共重合可能なスルフ



-7-

イド結合を含有する単位が含まれていても差し支えない。  
また該重合体の共重合の仕方は、ランダム、ブロック型  
を問わない。

本発明において、ポリ-p-フェニレンスルフィドを  
5 主成分とする樹脂組成物（以下PPS組成物と略称する  
ことがある。）（B）とは、ポリ-p-フェニレンスル  
フィドを60重量%以上含む組成物をいう。PPSの含  
有量が60重量%未満では、該組成物からなる含浸シー  
トの機械特性、耐熱性、熱融着性等を損なう。また、該  
10 組成物中の残りの40重量%未満はPPS以外のポリマ、  
無機または有機のフィラー、滑剤、着色剤などの添加物  
を含むことができる。さらに、PPS組成物の熔融粘度  
は、温度300℃、剪断速度200 sec<sup>-1</sup>のもとで、1  
00～50000ポイズ（より好ましくは500～20  
15 000ポイズ）の範囲が積層の加工性の点で好ましい。

本発明の樹脂含浸繊維シートは、上記の繊維シートを  
PPS系樹脂組成物で含浸せしめたシートであり、該シ  
ートの厚さは20～1000 μm（より好ましくは50  
～700 μm）が好ましい。ここで含浸とは、繊維シー  
20 トを構成する素繊維の周りに樹脂が入り込んで該素繊維  
と接着固化していることを意味する。

本発明の樹脂含浸繊維シートのPPS樹脂層と繊維シ  
ートの比率は、該シートの断面から各層を電子顕微鏡で  
観察した時に、PPS単体からなる層の厚み（b）とP  
25 PSが含浸された繊維シート層の厚み（a）の比（b／

a) が 0.25 ~ 2.5 の範囲が該シートの機械特性、含浸率、熱寸法安定性および表面平滑性の点で特に好ましい。 (b/a) は、より好ましくは 0.4 ~ 2.3、最も好ましくは 0.5 ~ 2.0 である。また、  
5 該 (a) 層が必ずしも樹脂含浸繊維シートの厚み方向の中央に存在する必要はなく、ずれた位置にあっても良い。

さらに上記 (b) 層の配向度が 0.3 ~ 0.9 でなければならない。より好ましくは 0.5 ~ 0.9、最も好ましくは 0.6 ~ 0.85 である。ここで言う配向度とは、  
10 は、広角 X 線回折法によって測定された、Edge および End 方向から各々測定した配向度 (以下 OF と略称する。) を言い、上記いずれの方向とも 0.3 ~ 0.9 の範囲にあることが必須の要件である。

ここに、Edge 方向 (または End 方向) から測定  
15 した配向度とは、樹脂含浸繊維シートの樹脂面に平行でかつ幅方向 (または長手方向) にも平行な方向から X 線入射による X 線プレート写真を撮影し、PPS 結晶の (200) 面から回折の強度をマイクロデンシトメータで赤道上を半径方向に走査した時の黒点度 ( $I_{\phi=0^{\circ}}$ )  
20 と同じく  $30^{\circ}$  方向での黒点度 ( $I_{\phi=30^{\circ}}$ ) の比 ( $I_{\phi=30^{\circ}} / I_{\phi=0^{\circ}}$ ) によって定義される。上記 OF が 0.3 未満では熱寸法変化率が大きくなり、逆に 0.9 を超えると本発明の最大の目的である樹脂含浸繊維シートの折曲げ時の機械特性を改良する効果がな  
25 くなる。したがって上記の要件は本発明の目的を達成す

- 9 -

るためには重要である。

さらに本発明の樹脂含浸繊維シートは該シートの同一平面内のある方向を基準軸にして、該含浸シートの P P S 樹脂層の分子配向度の角度依存性を求めた時に表われる  
5 最大値 (x) と最小値 (y) との比 (x / y) が 4. 0 以下、より好ましくは 3. 5 以下であることが熱寸法変化率、機械特性等の等方性の点で好ましい。ここでいう等方性とは、該樹脂含浸繊維シートの特性の方向性が少ないことを意味し、上記の (x / y) が 4. 0 を越え  
10 ると本発明のシートの寸法変化率、機械特性等の方向性が大きくなり高密度回路基板の製造が難しくなる傾向にある。

ここで本発明でいう含浸とは、繊維シートを構成する素繊維の周りに樹脂が入り込んで該素繊維と接着固化し  
15 ている状態をいう。また、本発明の樹脂含浸繊維シートの樹脂含浸率とは、該シートの断面を電子顕微鏡で写真撮影し、該断面写真から繊維シートの素繊維の円周の和に対する、素繊維が樹脂または隣接する素繊維に接触している素繊維の弧の長さの和の比率から求めた値を % 表  
20 示したものである。該含浸率は 8 5 % 以上、より好ましくは 9 0 % 以上であることが特に好ましい。該含浸率が 8 5 % 未満では、熱寸法変化率が大きく高精度を要求される回路基板への適用が困難になる。また導電ペーストがシート内に染み込んだり、金属メッキ層が付着しにく  
25 かったりして回路の層間接続のためのスルーホール加工

が困難になる。

また本発明の樹脂含浸繊維シートの平均表面粗さ（ $R_a$ ）は、 $0.8\mu m$ 以下が回路基板の電気回路の高密度化の上で好ましい。より好ましくは $0.65\mu m$ 以下である。

また、本発明の樹脂含浸繊維シートの少なくとも片方の面に別の基材（金属、シート）が積層されてあったり、別の樹脂やコート剤がコーティングされたり、モールドされてあってもよい。更に本発明の樹脂含浸繊維シートを熱や紫外線などで酸化架橋してあってもよい。

次に、本発明の樹脂含浸繊維シートを製造するための方法について述べるが、これらの方法に限られるものではない。

本発明に用いるPPSは、硫化アルカリとパラジハロベンゼンとを極性溶媒中で高温高圧下に反応させて得られる。特に、硫化ナトリウムとパラジクロルベンゼンをN-メチルピロリドン等のアミド高沸点極性溶媒中で反応させるのが好ましい。この場合、重合度を調整するために、苛性アルカリ、カルボン酸アルカリ金属塩等のいわゆる重合助剤を添加して、 $230\sim 280^{\circ}C$ で反応させるのが好ましい。重合系圧力および重合時間は使用する助剤の種類や量および所望する重合度等によって適宜決定する。得られた粉状または粒状のポリマを、水または／および溶媒で洗浄して、副生塩、重合助剤、未反応モノマー等を分離する。上記に得られたポリマに必要な

応じて、無機または有機の添加剤等を本発明の目的に支障を与えない程度添加し、P P S樹脂組成物とする。

本発明の樹脂含浸繊維シートは、繊維シート（A）を上記のP P S樹脂組成物（B）で含浸されたシートであるが、該樹脂含浸繊維シートの樹脂層の配向度を本発明の範囲内にコントロールするためには該樹脂組成物からなる延伸（配向）フィルムを用いて、繊維シートに熱圧着する方法が最も好ましい。

P P S樹脂組成物の延伸フィルムを得る方法は、まず該樹脂組成物を150～180℃の温度で1～3時間真空乾燥し、エクストルーダーに代表される熔融押出機装置に供給され、該ポリマ組成物の融点以上（好ましくは290～350℃の範囲）の温度に加熱し充分混練した後、スリット状のダイから連続的に押し出し、シート状に成形し該ポリマのガラス転移点以下の温度まで急速冷却することにより、実質的に無配向のP P Sシートを得る。

得られたP P Sシートを逐次二軸延伸法、同時二軸延伸法、チューブラー法、圧延法などの周知の延伸法を用いて一軸または二軸延伸する。またバッチで延伸する場合はフィルムストレッチャーを用いることもできる。例えば、逐次二軸延伸法を用いると、まずロール群からなる延伸機でフィルムの長手方向に延伸して一軸延伸フィルムを得る。この時の延伸温度は90～120℃の範囲が、また延伸倍率は1.3～4.5の範囲が好ましい。

続いてテンターで該フィルムを幅方向に延伸する。延伸条件は上記長手方向の延伸と同条件を用い二軸延伸フィルムを得ることができる。さらにテンターに後続する熱処理室で必要に応じて定長または15%以下の制限収縮下で熱処理する。熱処理条件は、200～285℃の温度で1～90秒の範囲が好ましい。更に必要に応じてフィルムの熱収縮率を小さくする目的で制限収縮下またはフリーでアニール処理しても良い。上記で得られた延伸フィルムの配向度（OF）は0.1～0.75の範囲が本発明の目的を達成するうえで好ましい。また二軸延伸フィルムを用いることが特に好ましい。

次に、繊維シートと上記PPS延伸フィルムを熱圧着して、樹脂含浸繊維シートを製造する方法は、繊維シートの両側にフィルムを重ね合わせて、熱板プレス法、加熱ロールプレス法、加熱した金属ベルト間でプレスする方法などを用いることができる。この時のプレス条件としては、温度290～350℃、圧力1～30kg/cm<sup>2</sup>、また時間は含浸に必要な温度で0.5～3時間が含浸率、熱寸法安定性の点で好ましいが、用いるフィルムの配向度（OF）によって上記条件を適宜決定しないと得られる樹脂含浸繊維シートの樹脂層の配向度（OF）が本発明の範囲にコントロールできず、本発明の目的を達成できなくなる。

また、熱圧着前の繊維シート（A）とPPSフィルム（B）との厚み比（B/A）は0.3～3.0の範囲が

-13-

本発明の目的を達成するうえで好ましい。

次に本発明の記述に用いた、特性の測定方法および評価方法を述べる。

(1) 広角X線回折法による配向度OFの測定

- 5 シートを一定方向に揃えて厚み1mm、幅1mm、長さ1mmの短冊状に成型（成型時の各シートの固定はコロジオンの5%酢酸アルミ溶液を用いた）し、シートの膜面に沿ってX線を入射（EdgeおよびEnd方向）してプレート写真を撮影した。X線発生装置は理学電機  
10 製D-3F型装置を用い、40kV-20mAでNiフィルターを通したCu-K $\alpha$ 線をX線源とした。試料-フィルム間距離は41mmでコダックノンスクリーンタイプフィルムを用い多重露出（15分および30分）法を採用した。次にプレート写真上の（200）ピークの  
15 強度を $\phi = 0^\circ$ （赤道線上）、 $10^\circ$ 、 $20^\circ$ 、 $30^\circ$ の位置で写真の中心から半径方向にデンシトメータを走査し黒化度を読み取り各試料の配向度（OF）を次式で定義した。

$$OF = (I_{\phi = 30^\circ}) / (I_{\phi = 0^\circ})$$

- 20 ここで、 $I_{\phi = 30^\circ}$ は $30^\circ$ の走査の最大強度、 $I_{\phi = 0^\circ}$ は赤道線走査の最大強度である。 $I_{\phi = 0^\circ}$ は $I_{\phi = 0^\circ}$ と $I_{\phi = 180^\circ}$ 、 $I_{\phi = 30^\circ}$ は $I_{\phi = 30^\circ}$ と $I_{\phi = 150^\circ}$ の強度の平均値を用いた。ここでデンシトメータの測定条件は次のようである。

- 25 装置は小西六写真工業製サクラマイクロデンシトメー

-14-

タモデル P D M - 5 タイプ A を使用し、測定濃度範囲は  
0. 0 ~ 4. 0 D (最小測定面積  $4 \mu m^2$  換算)、光学  
系倍率 1 0 0 倍でスリット幅  $1 \mu m$ 、高さ  $1 0 \mu$  を使用  
しフィルム移動速度  $5 0 \mu m / 秒$  でチャート速度は  $1 m$   
5  $m / 秒$  である。

## (2) 樹脂含浸率 (%)

樹脂含浸繊維シートの断面を電子顕微鏡で写真撮影し、  
繊維シートの素繊維の円周の和に対する、素繊維が樹脂  
または隣接する素繊維に接触している素繊維の弧の長さ  
10 の和の比率から求め、測定視野は無作為に 2 0 視野とし、  
その平均値を含浸率 (%) とした (但し、電子顕微鏡の  
倍率は 3 0 0 0 倍とした。 ) 。

該含浸率が 8 5 % 以下では後で述べるスルーホール加工性が悪い。

## 15 (3) 耐熱性

2 8 0 ° C の温度にセットしたはんだ浴中に、2 c m 角  
の試料を 3 0 秒間浮かべ次の基準で評価した。

○ : 全く変化なし

△ : 一部に軟化、変形、剥がれ、シワが見られる。

20 × : 全面に波打ちまたは曲がりなどの変形または剥  
がれがあり、各層の寸法変化率が大い。

上記評価で × は回路基板として使用できないレベルである。

## (4) 熱収縮率

25 回路基板のある方向を基準方向とし、基準方向の 9 0



-15-

度方向にそれぞれ10.0mm×10mmに切り出し、回路の導体部分にマークを付け該長手方向のマーク間の距離を顕微鏡で正確に読み取る（pmm）。次に240℃、265℃の温度に加熱した炉（熱風方式）で30分間各々エージングした後、上記の距離を正確に測定する（rmm）。次式で各方向の熱収縮率（％）を求め、その平均の熱収縮率で示した。

$$\text{熱収縮率（％）} = (p - r) / p \times 100$$

該熱収縮率が大きくなると後で述べる回路のズレが大きくなる。

#### （5）誘電特性（誘電損失）

周波数を変えて、誘電損失の変化を調べた（JIS-C-6481（ASTM D150）に準じて測定した）。

#### （6）回路のズレ

回路基板を250℃の温度にセットした炉（遠赤外線方式）に5秒間通過させ、該炉を通過させていないものと比較して回路のズレを見た。

○：回路のズレが殆どなく、全く問題ない。

△：回路のズレが少しあるが、回路基板の製造時の補正で何とか使用可のレベルである。

×：回路のズレが大きく、回路基板の製造時の補正できないレベルである。

#### （7）スルーホール性

回路基板のスルーホール加工性をモデル的に評価する

ため、樹脂含浸繊維シートに2mm径のパンチで穴をあけ、導電ペーストの代わりにインキを用いて該穴の切断面に接触させシート内に染みこむインキの状態で評価した。判定は下記の基準で行なった。

- 5       ○：インキ染み込み長さが1mm未満。  
         △：インキ染み込み長さが1mm～5mm。  
         ×：インキ染み込み長さが5mm以上。

該加工性が×のレベルでは絶縁基材中で別の回路とショートしてしまい、回路基板として使用できないレベルである。

#### (8) 機械特性

樹脂含浸繊維シートを90度の角度に繰り返し折曲げ、樹脂層に割れ発生する限界の折曲げ回数で測定した。

- (9) 樹脂含浸繊維シートのPPS樹脂単体層(b)  
15   と樹脂含浸された繊維シート層の厚み比の測定

電子顕微鏡での断面写真(倍率：1000倍)から求めた。

#### (10) 平均表面粗さ(Ra)

- JIS-B-0601(ISO 468-1982)  
20   に規定された触針式表面粗さ計による測定値( $\mu\text{m}$ )をしめす(カットオフ0.08mm、測定長4mmでの値)。  
。

(11) PPS層の配向度の最大値(x)、最小値(y)の比(x/y)

- 25   樹脂含浸シートをマイクロ波(4GHz)による分子

-17-

配向計（MOA-2001A、KSシステム（株）製）  
で、マイクロ波透過強度の角度依存性を求め、その最大  
値（x）、最小値（y）を読み取って、その比（x/y）  
を求めた。マイクロ波と樹脂を構成する極性分子と相互  
5 作用を反映する該マイクロ波透過強度の角度依存性から、  
分子の配向パターンを知ることができる。

以下に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は  
かかる実施例に限定されるものではない。

#### 実施例 1

##### 10 (1) PPS組成物の調製

オートクレーブに、硫化ナトリウム32.6kg（2  
50モル、結晶水40重量%を含む）、水酸化ナトリウ  
ム100g、安息香酸ナトリウム36.1kg（250  
モル）、およびN-メチルピロリドン（以下NMPと  
15 略称することがある）76.2kgを仕込み205℃で  
脱水した後、1,4-ジクロルベンゼン37.1kg  
（255モル）、およびNMP20.0kgを加え、2  
65℃で4時間反応させた。反応生成物を水洗、乾燥し  
て、熔融粘度3100ポイズのポリ-p-フェニレンス  
20 ルフィド21.1kg（収率78%）を得た。

上記のポリマに、平均粒径0.7μmの微粒シリカ粉  
末0.1重量%、ステアリン酸カルシウム0.05重量  
%を添加し、30mm径のエクストルーダーによって、  
310℃の温度で熔融押出し、PPS組成物のペレット  
25 を作成した。

## (2) P P S 二軸延伸フィルムの調整

上記の組成物ペレットを180℃の温度で3時間真空乾燥した。更に40mm径のエクストルuderによって310℃で熔融し、金網繊維を用いた95%カット孔径10μmのフィルターで濾過した後、長さ400mm、  
5 間隙0.5mm直線状のリップを有するTダイから押出し、表面温度25℃に保った金属ドラム上にキャストし、厚さ350μmの未延伸シート（P P Sシート-1）を得た。

10 次にP P Sシート-1をロール群からなる縦延伸装置で温度95℃、倍率3.5倍の条件で長手方法に延伸し、後続するテンターで温度100℃、倍率3.5倍の条件で幅方向に延伸した。さらに該テンターに後続する熱処理室で温度270℃、5%の制限収縮下で熱処理して厚  
15 さ25μmのP P S二軸延伸（配向）フィルム（P P Sフィルム-1）を得た。該フィルムのOFは、Edge、End方向とも0.25であった。

## (3) 繊維シートの調製

ガラスクロスは、縦糸と横糸の密度比が1.1、目付  
20 け47g/m<sup>2</sup>、厚さ55μm（EPC050：（株）有沢製作所製）を用いた（繊維シート-1）。

## (4) 樹脂含浸繊維シートの製造

上記P P Sフィルム-1の2層の間に繊維シート-1を挟み込んだ3層の基材を、3mm厚みのS U S板2枚  
25 の間に挟み、さらに耐熱性を有する厚さ5mmの繊維シ

-19-

ートをSUS板の上に置き、熱板プレス法で熱圧着した。  
この時のプレス温度は320℃、圧力は10 kg/cm<sup>2</sup>  
である。また320℃の温度でのプレス時間は60分  
である。プレス後は水冷方式で2℃/分の冷却速度で6  
5 0℃の温度まで冷却し、厚さ78 μmのPPS樹脂含浸  
繊維シート（含浸シート-1）を得た。この樹脂含浸シ  
ートの評価結果は表1、2に示す。

#### 比較例1

PPSフィルム-1と繊維シート-1を、プレス温度  
10 295℃と370℃で圧力10 kg/cm<sup>2</sup>、該温度で  
のプレス時間120分の条件で他の条件および方法は実  
施例1と同様で熱圧着し2種類の樹脂含浸繊維シートを  
得た。プレス温度295℃で得た樹脂含浸繊維シートを  
含浸シート-2、該温度370℃で得た樹脂含浸繊維シ  
15 ートを含浸シート-3とする。この樹脂含浸シートの評  
価結果を表1、2に示す。

#### 実施例2

実施例1の方法でPPSシートを得、該PPSシート  
をフィルムストレッシャー（米国T. M. Long社製）  
20 を用い、95℃の温度で同時二軸延伸した。延伸は縦横  
とも1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.5  
倍の6種類のPPS二軸延伸フィルム（順にPPSフィ  
ルム-2～7）を得た。また該フィルムの厚みは25 μ  
mになるよう調整した。さらに該フィルムを2枚のアル  
25 ミニウム製のわくに挟んで固定し、緊張下で温度265

-20-

℃、時間 60 秒の条件で熱処理した。

更に実施例 1 の条件および方法で繊維シート-1 と P P S フィルム-2 ~ 7 を熱圧着し 6 種類の樹脂含浸繊維シート（それぞれ含浸シート-4 ~ 9）を得た。この樹脂含浸シートの評価結果を表 1、2 に示す。

### 実施例 3

実施例 1 で得た P P S フィルム-1 と繊維シート-1 を実施例 1 の方法で、熱圧着の条件を温度 310℃、プレス時間を 20 分にして樹脂含浸シート（含浸シート-10 とする。）を得た。この樹脂含浸シートの評価結果を表 1、2 に示す。該含浸シートの樹脂の面配向度比（ $x/y$ ）が 4.10 であり、熱収縮率の方向性が大きく、回路のズレ性や耐熱性を悪化させる傾向にある。

### 実施例 4

実施例 1 で得た P P S フィルム-1 と繊維シート-1 を実施例 1 の方法で、熱圧着の温度を 310℃、320℃に変更し、プレス時間を 30 分にして 2 種類の樹脂含浸繊維シート（含浸シート-11、12 とする。）を得た。この樹脂含浸シートの評価結果を表 3、4 に示す。

### 比較例 2

実施例 1 の方法で 25  $\mu$ m 厚みの P P S 未延伸シートを得、実施例 1 の方法で繊維シート-1 とプレス温度 280℃、295℃、320℃の各温度で熱圧着し、3 種類の樹脂含浸繊維シート（それぞれ含浸シート-13 ~ 15 とする）を得た。この樹脂含浸シートの評価結果を

表 3、4 に示す。

#### 実施例 5

実施例 1 の方法で厚さ  $9\ \mu\text{m}$ 、 $16\ \mu\text{m}$ 、 $50\ \mu\text{m}$ 、 $75\ \mu\text{m}$  の 4 種類の二軸延伸フィルム (PPS フィルム  
5 - 8 ~ 11) を得た。該フィルムを各々繊維シート - 1  
と熱圧着し 4 種類の含浸シートを得た。PPS フィルム  
- 8 を用いた樹脂含浸繊維シートから順に含浸シート -  
16 ~ 19 とする。なお、熱圧着の条件および方法は実  
施例 1 と同様である。この樹脂含浸シートの評価結果を  
10 表 3、4 に示す。

#### 実施例 6

PPS フィルム - 1 と繊維シート - 1 とを実施例 1 の  
構成で離型処理した加熱プレスロールで熱圧着 (温度  $3$   
 $10^\circ\text{C}$ 、圧力  $10\ \text{kg}/\text{cm}^2$ 、速度  $0.5\ \text{m}/\text{分}$ ) し、  
15 樹脂含浸繊維シート (含浸シート - 20 とする。) を得  
た。この樹脂含浸シートの評価結果を表 3、4 に示す。

#### 比較例 3

実施例 4 の  $75\ \mu\text{m}$  厚みの PPS フィルム - 11 を準  
備した。このフィルムの評価結果を表 3、4 に示す。

#### 20 比較例 4

PPS フィルム - 1 の片面に  $6000\ \text{J}/\text{m}^2$  のコロ  
ナ放電処理を施し、繊維シート - 1 を実施例 1 の構成で、  
エポキシ系接着剤 (“ケミットエポキシ” TE-592  
0 東レ (株) 製) を介して積層した。接着剤を PPS フ  
25 イルム - 1 のコロナ放電処理面にグラビアロール法で 1

-22-

0  $\mu\text{m}$  (ドライでの厚み) 塗布し、繊維シート-1の両面に積層した。接着剤の乾燥条件は100℃の温度で3分間、積層条件は120℃の温度で3  $\text{kg}/\text{cm}^2$  のプレス圧で加熱ロールプレス法で行なった。さらに1505℃の温度で2時間熱硬化せしめた(積層体-1)。この積層体の評価結果を表3、4に示す。



表 1

	PPSフィルム配向度 (OF)		構成厚 み比 (b/a)	含浸シート配向度 (OF)		含浸率 (%)	平均 表面粗さ ( $\mu\text{m}$ )	サンプルNo.
	E g d e	E n d		E g d e	E n d			
実施例 1	0. 25	0. 25	1. 2	0. 71	0. 70	95	0. 31	含浸シート-1
比較例 1	0. 25	0. 25	1. 2	0. 29	0. 29	86	0. 58	含浸シート-2
	0. 25	0. 25	1. 2	0. 92	0. 91	97	0. 44	含浸シート-3
実施例 2	0. 75	0. 73	1. 2	0. 88	0. 89	95	0. 34	含浸シート-4
	0. 52	0. 52	1. 2	0. 85	0. 84	96	0. 32	含浸シート-5
	0. 46	0. 45	1. 2	0. 83	0. 83	97	0. 47	含浸シート-6
	0. 28	0. 27	1. 2	0. 80	0. 79	96	0. 50	含浸シート-7
	0. 19	0. 20	1. 2	0. 61	0. 62	88	0. 58	含浸シート-8
	0. 11	0. 12	1. 2	0. 32	0. 31	86	0. 65	含浸シート-9
	0. 25	0. 25	1. 2	0. 51	0. 52	79	0. 68	含浸シート-10

表 2

	寸法変化率 (%)		配向比 ( $\alpha/\gamma$ )	耐熱性	機械特性 折曲げ性 (回)	回路 のズレ	スルー ホール性	誘電損失 (1MHz)	サンプルNo.
	240℃	265℃							
実施例 1	0.05	0.06	1.20	○	8	○	○	0.0020	含浸シート-1
比較例 1	0.25	0.55	3.84	△	15	×	△	0.0021	含浸シート-2
	0.02	0.03	1.18	○	1	○	○	0.0023	含浸シート-3
実施例 2	0.03	0.03	1.22	○	2	○	○	0.0021	含浸シート-4
	0.03	0.04	1.35	○	4	○	○	0.0024	含浸シート-5
	0.04	0.05	1.50	○	5	○	○	0.0021	含浸シート-6
	0.05	0.07	2.27	○	7	○	○	0.0022	含浸シート-7
	0.12	0.19	2.68	○	9	△	○	0.0024	含浸シート-8
実施例 3	0.18	0.24	3.38	○	12	△	△	0.0021	含浸シート-9
	0.23	0.45	4.10	△	11	△	△	0.0023	含浸シート-10

3 表

[illegible]

- 26 -

表 4

	寸法変化率 (%)			配向比 ( $\chi/\gamma$ )	耐熱性	機械特性 折曲げ性 (回)	回路 のズレ	スルー ホール性	誘電損失 (1MHz)	サンプル No.
	240℃	265℃								
実施例 4	0.15	0.21		2.80	△	9	△	△	0.0021	含浸シート-11
	0.06	0.08		1.65	○	8	○	○	0.0020	含浸シート-12
比較例 2	0.25	0.60		3.26	△	1	×	×	0.0026	含浸シート-13
	0.11	0.20		1.87	○	1	△	○	0.0021	含浸シート-14
	0.03	0.03		1.20	○	1	○	○	0.0023	含浸シート-15
	0.12	0.18		1.22	○	4	△	△	0.0050	含浸シート-16
実施例 5	0.01	0.02		1.38	○	10	○	○	0.0028	含浸シート-17
	0.07	0.15		1.25	○	6	○	○	0.0021	含浸シート-18
	0.10	0.22		2.05	○	4	△	○	0.0019	含浸シート-19
	0.06	0.08		1.35	○	7	○	○	0.0023	含浸シート-20
比較例 3	8.70	14以上		-	×	20以上	×	○	0.0017	PPSフィルム-11
比較例 4	8.00	14以上		-	×	20以上	×	×	0.9100	積層体-1

-27-

産業上の利用可能性

5 以上のように、本発明にかかる樹脂含浸繊維シートは、耐熱性、熱寸法安定性、誘電特性および折曲げ時の機械特性が大幅に向上し、かつ繊維シートに対する樹脂の含浸率が高く導電ペーストや金属メッキなどによるシートの厚み方向の加工性に優れたものになっているため、回路の高密度化、薄肉化が要求される回路基板や多層配線基板の絶縁基材として最適である。

10 さらにトランス、モーターなどの耐熱絶縁基材、高温高圧部分などに用いられるケーブルの被覆材、耐熱粘着テープ、プリプレグ基材、耐熱ラベル、スピーカーコーン、シールド基材、ワッシャー、絶縁スペーサー材等への適用も可能である。

## 請求の範囲

1. 繊維シート（A）にポリ-p-フェニレンスルフィドを主成分とする樹脂組成物（B）が含浸されてなるシートにおいて、該樹脂組成物（B）の配向度が0.3  
5 ~ 0.9であることを特徴とする樹脂含浸繊維シート。

2. 請求項1に記載の樹脂含浸繊維シートにおいて、ポリ-p-フェニレンスルフィドを主成分とする樹脂組成物（B）の樹脂含浸率が85%以上であることを特徴とする樹脂含浸繊維シート。

10 3. 請求項1または2に記載の樹脂含浸繊維シートにおいて、ポリ-p-フェニレンスルフィドを主成分とする樹脂組成物が繊維シートに含浸されている層の厚さ（a）とポリ-p-フェニレンスルフィドを主成分とする樹脂組成物単体からなる層の厚さ（b）の比率（b/a）が0.25~2.5であることを特徴とする樹脂含  
15 浸繊維シート。

4. 繊維シート（A）が400℃の温度で不融であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の樹脂含浸繊維シート。

20 5. 繊維シート（A）がガラス繊維であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の樹脂含浸繊維シート。

6. 請求項1~5のいずれかに記載の樹脂含浸繊維シートにおいて、ポリ-p-フェニレンスルフィドを主成分とする樹脂組成物（B）の配向度の最大値（x）と最  
25

-29-

小値 (y) との比 ( $x/y$ ) が 4.0 以下であることを特徴とする樹脂含浸繊維シート。

7. 請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の樹脂含浸繊維シートにおいて、平均表面粗さ (Ra) が  $0.8 \mu\text{m}$  以下であることを特徴とする樹脂含浸繊維シート。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00511

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>5</sup> C08J5/04, B29C67/14 // H05K1/03, C08L81:02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>5</sup> C08J5/04, B29C67/14, H05K1/03

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, A, 5-39370 (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), February 19, 1993 (19. 02. 93), Claim, (Family: none)	1-7
P	JP, A, 5-98042 (Toray Industries, Inc.), April 20, 1993 (20. 04. 93), Claim, (Family: none)	1-7
P	JP, A, 5-310957 (Toray Industries, Inc.), November 22, 1993 (22. 11. 93), Claim, (Family: none)	1-7



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

June 1, 1994 (01. 06. 94)

Date of mailing of the international search report

June 21, 1994 (21. 06. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08J5/04 . B29C67/14 / H05K1/03 ,  
C08L81:02

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.<sup>8</sup> C08J5/04 . B29C67/14 . H05K1/03

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1994年  
日本国公開実用新案公報 1971-1994年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, A, 5-39370 (大日本インキ化学工業株式会社), 19. 2月. 1993 (19. 02. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
P	JP, A, 5-98042 (東レ株式会社), 20. 4月. 1993 (20. 04. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
P	JP, A, 5-310957 (東レ株式会社),	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日  
若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献  
(理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日  
の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と  
矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため  
に引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規  
性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文  
献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性  
がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

01. 06. 94

## 国際調査報告の発送日

21.06.94

## 名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 正 巳

4 F 7 0 1 6

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	22. 11月. 1993 (22. 11. 93), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**